

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Method to apply a protective layer to the surface of optical reflectors, and so-made r flectors, particularly automotive vehicle head lamps

Patent Number: ☐ *US4085248*

Publication
date: 1978-04-18*

Inventor(s): ZEHENDER ERNST; BLAICH BERNHARD; STEIN HELMUT; KERNER KARL*

Applicant(s): BOSCH GMBH ROBERT*

Requested
Patent: ☐ *JP52026382*

Application
Number: US19760716107 19760820*

Priority
Number(s): DE19752537416 19750822; DE19762625448 19760605*

IPC
Classification: B05D3/06*

EC
Classification: B05D7/24E, B29D11/00K, C23C14/58, F21V7/22, G02B1/10B, B05D7/24*

Equivalents: ☐ *AT358656B, AT620876, ☐ *ES450857, ☐ *FR2328025, ☐ *GB1559502, ☐ *IT1067405,
JP1289142C, JP60013065B, NL179069B, ☐ *NL179069C, ☐ *NL7609283, ☐ *SE435297,
SE7609225*

Abstract

The reflectors, for example for automotive vehicle head lamps are reflectorized by evaporating aluminum thereon in a vacuum vessel at a vacuum of about 10^{-7} bar; thereafter, and without removing the reflectors, a gaseous monomer is introduced raising the pressure to about 5×10^{-6} bar to deposit a protective layer by polymerization from the gaseous phase. The monomer gases, preferably, are low molecular weight siloxanes having methyl-, vinyl- or phenyl groups, preferably hexamethyldisiloxane (HMDS), or methyl-, vinyl- or alkoxy silanes, preferably vinyltrimethylsilane (VTMS), polymerization being accelerated and ensured by an electrical discharge generated within the vessel by a heated electron emitter placed at a negative voltage with respect to the reflector blanks. After polymerization, the layer is rendered hydrophilic by treatment with oxygen at a pressure of about 10^{-2} to 10^{-3} m bar to form an organosilicon polymeric protective layer which is inherently hydrophobic and has a hydrophilic surface.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

| |
|----------------------------------|
| 特許権主張 |
| ドイツ連邦共和国 1975年8月22日 第P25374/6.7号 |
| ドイツ連邦共和国 1976年6月5日 第P26254/8.9号 |
| 昭和51年 月 日 第 号 |

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (特許法第38条ただし書)

昭和51年8月23日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 発明の名称

光学的レフレクタの表面に保護層を製造する方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 4

3. 発明者

住 所 ドイツ連邦共和国シュツットガルト31・テールシュト
ラーセ 44

氏 名 ベルンハルト・プライツヒ (ほか3名)

4. 特許出願人

住 所 ドイツ連邦共和国シュツットガルト (番地なし)

(913) 名 称 ローベルト・ボツシュ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュ
レンクテル・ハフツング

代表者 フリードリッヒ・シュヴァイクハルト
同 ルードルフ・ラントシュトルフェル

国 籍 ドイツ連邦共和国

5. 代理人

住 所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
新東京ビルディング 電話(216)5031~5番

氏 名 (0017) 弁理士 ローランド・ゾンデルホフ

51 100472



明 細 書

1. 発明の名称

光学的レフレクタの表面に保護層を製造する
方法

2. 特許請求の範囲

1. 真空容器内で光学的レフレクタとくにアル
ミニウム蒸着したレフレクタの表面に保護層
を製造する方法において、レフレクタをモノ
マーガスにさらし、保護層をガス層から重合
によつて析出させることを特徴とする光学的
レフレクタの表面に保護層を製造する方法。

2. 真空容器内で光学的レフレクタとくにアル
ミニウム蒸着したレフレクタの表面に保護層
を製造する方法において、レフレクタをモノ
マーガスにさらし、保護層をガス層から重合
によつて析出させ、その際重合をビームの影
響下に行わせることを特徴とする光学的レフ
レクタの表面に保護層を製造する方法。

3. 保護層を有機ケイ素物質の重合によつて形
成する特許請求の範囲1項または2項記載の

(1)

⑪特開昭 52-26382

⑬公開日 昭52.(1977) 2.26

⑫特願昭 51-100472

⑫出願日 昭51.(1976) 8.23

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 6958 45

7126 42 6958 45

6714 45 7244 23

6958 45

⑫日本分類

1317D61

2615A21

2615L012

2615L1

2615L22

104 A71

⑫Int.Cl²

C23C 13/04

C08G 85/00

C08G 77/06

C08G 77/50

G02B 1/10

方法。

4. 保護層を低分子メチル-、ビニル-または
フェニル基含有シリコンとくにヘキサメチ
ルジシロキサンとの重合によつて形成する特許
請求の範囲3項記載の方法。

5. 保護層をメチル-、ビニル-、クロル-ま
たはフルコキシランとくにビニルトリメチ
ルシランとの重合によつて形成する特許請求の
範囲3項記載の方法。

6. モノマーガスを金属蒸着後、重合可能物質
が液体の形で存在する貯蔵容器から導入する
特許請求の範囲1~5項の1つに記載の方法。

7. 保護層の重合の間、容器内のモノマーガス
の連続的流れを維持する特許請求の範囲1~
6項の1つに記載の方法。

8. 真空容器内で光学的レフレクタとくにアル
ミニウム蒸着したレフレクタの表面に保護層
を製造する方法において、レフレクタをモノ
マーガスにさらし、保護層をガス層から重合

(2)

- によつて析出させ、その際重合を熱放出電子によつて励起された気体増幅放電によるビームの影響下に行わせることを特徴とする光学的レフレクタの表面に保護層を製造する方法。
9. ビームを熱陰極として作動する蒸発線によつて励起させ、蒸発線を蒸発過程の終了後電子の熱放出に十分な温度に加熱し、かつ基質に対し負の直流電圧を印加する特許請求の範囲8項記載の方法。
10. 真空容器内で光学的レフレクタとくにアルミニウム蒸着したレフレクタの表面に保護層を製造する方法において、レフレクタをモノマーガスにさらし、保護層をガス層から重合によつて析出させ、その際重合によつてレフレクタに疎水性保護層をつくり、その表面を親水性にすることを特徴とする光学的レフレクタの表面に保護層を製造する方法。
11. 保護層表面を酸系による後処理によつて親水性にする特許請求の範囲10項記載の方法

(3)

れた方法によれば蒸着装置内に高反射性金属層を蒸着させるための蒸発器のほか保護層を被覆するためのもう1つの蒸発器が配置された。保護層はたとえば蒸着したフッ化マグネシウム (MgF_2) よりなるか、または酸系雰囲気中の SiO の反応性蒸発によつて製造され、その際基質に高い酸化度の酸化ケイ素 (SiO_x) が形成される。この種の保護層はこれを経済的に大規模に製造する場合、自動車照明のレフレクタでは高い品質要求に応じられない。

本発明の目的は高い防食性および良好な光学的性質を有する新しい被覆を得、とくにアルミニウム蒸着した自動車レフレクタの防食効果を改善することである。新規保護層は保護部品の長い寿命を保証しなければならず、その際光学的装置に使用するため付加的にできるだけ完全な光学的中性が要求される。少ない作業工程および小さい費用をもつて安定で高級な層の大規模な製造を保証する層の製法が得られなければならない。この方法は作業中の欠陥源をほとんど

(5)

12. 反射層を製造する金属蒸着ならびに反射層上の疎水性保護層の重合および引続く保護層表面の親水性化を同じ容器内の相いつく作業過程において行う特許請求の範囲10項または11項記載の方法。
13. ビームを保護層表面の親水性化後処理の間さらに有効に保持する特許請求の範囲2項または10項記載の方法。
14. 酸系圧力をモノマーガス圧力の約 $1/3$ とし、酸系による後処理時間をポリマー層の製造に必要な時間の約30秒とする特許請求の範囲11~13項の1つに記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は真空容器内で光学的レフレクタ、とくにアルミニウム蒸着したレフレクタの表面に保護層を製造する方法に関する。

現在までたとえば自動車照明用レフレクタに使用されているような腐食に対する公知保護層は有機物質の蒸着によつて製造された。使用さ

(4)

と除去し、廃品を最低に減少しうるように作業が確実で簡単でなければならない。

この目的は本発明によりレフレクタをモノマーガスにさらし、保護層をガス層から重合によつて析出させることによつて解決される。とくにレフレクタの長期使用後の光学的中性の点で、重合によりレフレクタに生じた疎水性保護層を後処理によりその表面を親水性にする場合、とくに有利なことが実証された。方法としては重合をビームの影響下に行い、ビームを保護層表面の親水性化後処理の間さらに有効にとどめるのが有利である。さらに反射層をつくる金属蒸着、反射層における疎水性保護層の重合および引続く保護層表面の親水性化を同じ容器内で互いに続く作業工程において行うことにより製法がとくに簡単化される。

製造条件および保護効果の点で出発物質として有機ケイ素化合物がとくに有利なことが明らかになった。しかし純有機化合物とくに不飽和低分子炭化水素によつてもガス相からの重合に

(6)

より腐食に対し有効な優れた保護層が得られる。このような化合物はたとえば下記のとおりである：

オレフィン：エチレン、プロピレンおよびこれらの高級同族体、

芳香族：ベンゾール、トルオール、キシロールなど、

ビニル化合物：スチロール、アクリル酸エステル、ビニルハロゲン化合物およびテトラフルオールエチレンのようなフッ素置換された炭化水素。

有機ケイ素の層はとくに耐熱性があり、劣化および着色のような影響に対し感受性が低い利点を有する。さらに多くの純有機物質に比して匂いの害が小さいけれど、純有機物質は1部高い重合速度を有する。

被覆はメチル-、ビニル-またはフェニル基含有低分子シロキサンとくにヘキサメチルジシロキサン(HMDS)の重合またはメチル-、ビニル-、クロル-もしくはアルコキシシランの

(7)

の蒸気は閉鎖系内でポリマー保護層よりなる疎水性表面に滴として凝縮し、これが迷光を生じ、かつ被覆として見えるようになる。

それゆえ保護層を備えるレフレクタの良好な光学的特性を保证するため、本発明のとくに有利な形成により、疎水性保護層の表面の親水性化が行われ、そのためには酸素による表面処理がとくに適する。この場合酸素はモノマーガスの重合に使用するビームの作用持続のもととくにモノマーガス供給の終了直後に容器へ導入するのが適当である。モノマーガス圧力の約 $\frac{1}{3}$ の酸素圧およびポリマー層製造に必要な時間の約30%の酸素後処理時間により良好な結果が達成された。

本発明の前記形成によつて鏡面に生ずる被覆の光学的効果の除去が達成される。というのは保護層の親水性表面に蒸気が均一なフィルムとなつて凝縮するからである。すなわち本発明のこの形成の利点は本発明の方法により製造した親水性表面に、疎水性ポリマー層の優れた防食

(8)

重合とくにビニルトリメチルシラン(VTMS)の重合によつて有利に形成される。

とくに使用される2つのモノマーHMDSおよびVTMSは分子量162(HMDS)および100(VTMS)の低粘度無色の可燃性液体である。HMDSは弱い臭気を有し、粘度は0.6 cStであり、20℃の蒸気圧は40ミリバールである。これに対しVTMSは強い臭気を有し、粘度は低く、蒸気圧は高く、ビニル基の比較的容易に開く2重結合のため化学的に活性である。HMDSに比して重合が容易であり、高い成長速度が得られる。両物質から形成されるポリマー層は比較しうる性質を有し、その際VTMS層は2次反応の傾向を有するけれど、HMDS層は遊離ラジカルをまったく含まない。最後にシリコン油HMDSは市場で入手容易であり、VTMSより安い。

実際にはレフレクタといつしよに使用する白熱ランプがランプシール剤、ロウ接剤残液などに基く蒸気を放出することは避けられない。こ

(9)

性をほとんど低下することなく、有害蒸気が均一に、目に見えないように凝縮することにある。さらにヒドロキシル基およびカルボキシル基に富む表面が被覆したレフレクタに散光板を接合する際付着力の点で好ましく作用する。

金属蒸着した基質に本発明の保護層を製造する、とくに経済的な方法は重合を金属蒸着と同じ容器内で行わせ、その際有利に金属蒸着終了後制御弁を介して、重合可能物質が液体の形で入っている貯蔵容器からモノマーガスを導入することにある。保護する部品は容器内でその位置にとどまるので、別個の装置を設けして入替える時間と費用を要する手段を必要としない。容器はモノマーガス導入前に有利に 10^{-1} バール以下の圧力に排気され、続いてモノマーガスが充てんされる。この方法は容器を真空ポンプに接続することによつて発生する圧力降下をモノマーガス制御弁の開放によつて補償して、容器のモノマーガスによる連続的貫流を達成する場合、所要時間が短縮され、保護層はとくに均

(10)

一になる。

層の重合は熱放出電子によつて励起される気体増幅非自統放電（以下簡単に電子-熱放出と称する）によつて有利に行われる。電子-熱放出によつて疎水性保護層を製造する場合、装置は非常に簡単に形成することができる。電子-熱放出の場合付加的に、たとえば自統性コロナ放電と異なり高圧電極と基質の間の弧絡の発生が避けられ、それによつて製造の際欠陥部品の数が著しく低下される。装置内に必要な圧力は電子の熱放出による重合の際コロナ重合の場合より約 10^2 低いので、モノマーガスの流量も低下され、したがつて大きい節約が達成される。前記利点のほかにさらに熱放出は均一な被覆が熱陰極の周囲に、すなわちほぼ 360° の角度のもとにつくられる利点を有する。しかしコロナ電極を使用する場合被覆は電極の空間的拡がりの範囲には限定される。

生産コストの点でとくに有利な本発明の形成は層の製造に電子-熱放出を使用する場合、重

(11)

可能物質としてのモノマーガスが液状で存在し、高い蒸気圧のため装置を所望圧力に充てんするため十分なガスがつねに得られる。容器10内には円筒形の基質支持体14が配置され、この支持体14は容器10の軸を中心に回転すると同時に自己の軸を中心に回転する。腐食作用に対し有効な保護層で被覆すべき基質15は支持体14に支持される。第1図に示す実施例の場合基質は自動車ライトのレフレクタであり、これは最初アルミニウムの鏡面層が蒸着され、次にアルミニウム層の保護のため保護層が被覆される。

アルミニウム蒸発のためタングステンの蒸発線16が備えられ、この線は最初アルミニウムの蒸発に十分な温度に加熱される。

被覆された有機ケイ素層は化学的に不活性、耐熱性、難溶性である。とくにこの層はたとえば道路交通の際散布塩によつて生ずる腐食作用に対し安定なので、自動車のアルミニウム蒸着したレフレクタにとくに適する。さらにこの保

(13)

合を熱陰極として作動する蒸発線によつて行われ、この蒸発線は保護層を被覆する金属蒸着過程の終了後電子の熱放出に十分な高い温度に加熱され、かつ基質に対し負の電圧が印加される。このように保護層製造のため容器内に何も特殊な装置を必要としないので、装置は著しく簡単化される。たとえばタングステンまたはタンタル蒸発線がモノマーガス導入前に加熱される温度は約 1800°C が適当であり、ガス圧力は 10^{-1} パール以下であり、既に容器はモノマーガスにより約 5×10^{-6} パールの圧力に充てんされる。この圧力はモノマー液体の高い蒸気圧のため付加的手段なしに可能である。

次に本発明を図面により説明する。

第1図において10は容器を表わし、この容器は接続口11を介して高真空ポンプへ、接続口12を介して補助ポンプへ接続される。吸引装置の反対側に制御弁13が備えられ、これを介してモノマーガスを図示されていない容器から導入することができる。貯蔵容器内には重合

(12)

保護層は透明、耐色性で機械的に安定であり、したがつてこの層は光学的に中性であり、洗浄の際にも損傷されないで、再び自動車ライトに対する適性が上昇する。低分子物質は補助手段なしに制御弁13から装置を充てんするため十分なその高い蒸気圧のためとくに適当である。前記物質ヘキサメチルジシロキサンおよびビニルトリメチルシランはとくに低分子であり、それゆえとくによく適する。この場合ヘキサメチルジシロキサンはビニルトリメチルシランより化学的に少し安定性の高い層を生ずるけれど、ビニルトリメチルシランは重合が著しく早く進行し、高い成長速度およびしたがつて大きい生産量を達成しうる利点がある。

重合によつて生ずる保護層の被覆は金属蒸着と同じ真空容器10で行われる。この場合容器10内のモノマーガスの連続的流れは容器を真空ポンプへ接続することによつて生ずる圧力降下をモノマーガスの制御弁13を介して補償することによつて達成される。

(14)

とくに簡単な被覆法は保護層の重合に熱陰極を使用することによつて得られる。疎水性保護層を被覆する間、容器内のタングステン蒸発線16は熱陰極として接続される。これは第2図に示す回路図により蒸発線16の1端を制御可能の高電流トランス21の絶縁された2次コイルに、かつ他端を保護層被覆の間制限抵抗 R_v を介して、正極がアースされた直流電源 U_g の負極に接続するように行われる。トランス21の1次側電圧は U_p 、その2次側電圧は U_s で示される。トランスを高圧へ調節することによつてアルミニウム蒸着終了後、絶縁して組込んだタングステン線16は熱電子放出が行われる約1800℃の温度に加熱される。次にモノマーガスを装置へ導入し、約 5×10^{-3} パールの圧力に調節する。加熱線を包囲する空間電荷を消滅させ、電子を接地された基質15へ加速するため、付加的に蒸発線16はスイッチ16を介して直流電源 U_g へ接続され、それゆえアースに対し約300Vの負電位に置かれる。放電

(15)

必要な時間の約30秒である。この過程でポリマー層の表面に酸素が化学的に結合し、それによつてヒドロキシル基およびカルボキシル基が形成され、表面が親水性になる。

親水性表面の前記有利な光学的効果のほかに、酸素後処理により電子-熱放出に使用するタングステン線16が放出を著しく低下する炭化タングステンまたは他のタングステン化合物の被覆で被われ、容器を数回チャージした後には線の交換が必要になることが避けられる。線16の寿命は酸素による後処理の場合機械的安定性によつて制限されるだけであり、それによつて線16の寿命は2~3倍延長される。酸素後処理によつて炭化タングステンは酸化され、その炭酸素は酸素との結合によつて被覆から排出され、ガスとして放出される。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を実施する装置の縦断面図、第2図はその回路図である。

10…容器、11、12…ポンプ接続口、13…

(17)

を安定にするため付加的に適当な大きさの前置抵抗 R_v が配置される。前置抵抗と直流電圧の大きさはそれぞれの装置に適合させなければならない。

発生して加速された電子はガス空間内でイオン化衝撃により増倍されるので、増幅された荷電流が基質15に当り、そのエネルギーは吸着されたガス分子の架橋を可能にする。装置内で達成された成長速度は前記条件下に2~8nm/minであつた。本発明の方法は熱電子放出のため別個の線を、または自由電子を他の方法たとえば電子銃によつて発生させるように変化しうることには明らかである。

保護層の親水性表面を得るため、疎水性保護層の重合直後酸素による後処理が行われる。そのためモノマーガス供給弁13は閉鎖され、弁17が開放され、重合に使用した蒸発線16の熱放出電子ビームはさらに作動を接続する。表面を親水性にする後処理時間はモノマーガス圧力の約 $1/3$ の酸素圧力でポリマー層の製造に

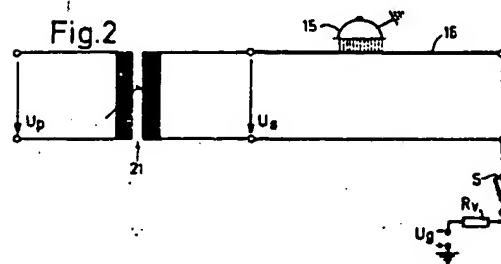
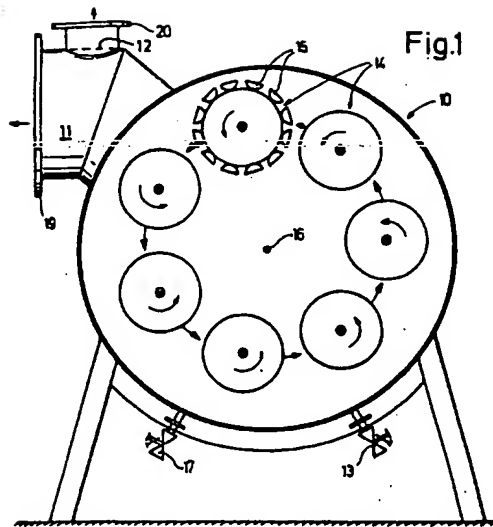
(16)

…支持体、16…タングステン線

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホ

(ほか1名)

(18)



6. 添附書類の目録

| | |
|------------|-----|
| (1) 明細書 | 1 通 |
| (2) 図面 | 1 通 |
| (3) 委任状 | 1 通 |
| (4) 優先権証明書 | 2 通 |
| (5) 出願書 | 1 通 |



7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 ドイツ連邦共和国オッテンブロン・ガルテンシュトラッセ 78
 氏名 エルンスト・ツエーエンデル
 住所 ドイツ連邦共和国ドイツインゲン5・ヨーゼフ・フォン・アイヒENDORF・グエーク 2
 氏名 ヘルムート・シュタイン
 住所 ドイツ連邦共和国ゲルリッゲン・シュツテンテンアレー 2
 氏名 カール・ケルナア

(2) 代理人

住所 〒900 沖縄県那覇市上之原 303番地の8
 ティン・ワタナベ・ワタナベ
 中小企業会館 301号室
 氏名 弁護士 ラインハルト・アインゼル

